

# 有機・無機界面制御ポリマーによるハイブリッド材料の開発

著者	森下 丈弘
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4623号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61523">http://hdl.handle.net/10097/61523</a>

	もりした たけひろ
氏 名	森 下 丈 弘
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	有機・無機界面制御ポリマーによるハイブリッド材料の開発
指 導 教 員	東北大学教授 阿尻 雅文
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 阿尻 雅文 東北大学教授 村松 淳司 東北大学准教授 杉原 興浩

## 論文内容要旨

本論文は、6章から構成される。以下に各章の内容をまとめる。

### 第1章 序章

無機材料である光学ガラスは耐久性、信頼性に優れるが、高温(500～1000℃)での成型加工が必要である。また、光学ポリマーも、屈折率制御といった光学特性の面では目標に到達しているが、耐久性は必ずしも満足できる水準に達しておらず、これら要求性能を同時に満足する新規な光学材料開発が強く望まれている。この背景から、無機ナノ粒子と有機ポリマーとのハイブリッド材料が広く検討されてきた。しかし、有機・無機ハイブリッド化において、透明性と光学特性(屈折率制御など)の両立、さらに耐久性、易加工性の実現はきわめて困難であった。すなわち、ハイブリッド材料の屈折率を大きく変化させるためには、無機成分の微細化、高濃度での配合が必要であるが、この方法では粒子の表面エネルギーを著しく増加させるため無機成分の凝集が生じ、透明な材料を得ることは困難であった。良好な分散性を得るために大量の分散剤(低分子界面活性剤)や表面修飾剤(カップリング剤)を添加する手法もあるが、最終製品の耐久性を著しく低下させてしまう。このようなトレードオフを解消する手法として、本研究では無機粒子と極めて高い親和性を有する光重合性モノマーの利用を提案し、これを利用して高屈折率ナノ粒子および低屈折率ナノ粒子の高濃度均一分散技術を確立することを目的とした。

### 第2章 無機親和性有機材料の探索

本章の目的は、有機・無機ハイブリッド材料の原料として最適な有機材料を選定することである。有機・無機ハイブリッド材料の原料として光重合性モノマーに要求される特性とは、無機材料に対する親和性に加えて硬化収縮率が低いことである。そこで、先ずシミュレーション(MC法を用いた吸着シミュレーション)を用いて、無機材料に対する各種有機材料の相互作用を評価し、次に、実際にハイブリッド材料を合成して製膜性を評価した。その結果、無機親和性の官能基としては、アミド基、ウレタン構造等が特に効果的であることを確認した。さらに、金属酸化物表面の性質(イオン結合

性)が吸着エネルギーに大きく影響することを確認した。ジルコニア、チタニアでは大きな吸着エネルギーを示したが、アモルファスシリカでは相互作用の低下が認められた。この原因は、共有結合性のシリカは、表面のO原子およびSi原子の部分電荷の絶対値が小さいため、モノマーとの静電相互作用が低下したことにある。

実際にハイブリッド材料を合成して製膜性を評価した結果、*N*-(2-Hydroxyethyl)acrylamide (アクリル当量:115)を用いると、硬化時の収縮率が大きいためハイブリッド膜の表面に多数のクラックを生じることを明らかにした。これに対して、Glyceryl-*N*-(2-methacryloyloxyethyl)urethane (メタクリル当量:247) (以下、GLYMOU®と略す)を用いた系では、硬化収縮が低減し製膜性が改善することを確認した。GLYMOU®/ジルコニア表面の相互作用の詳細を明らかにするため、第一原理計算及び固体NMR測定を行った結果、GLYMOU®はジルコニアの表面水酸基や吸着酢酸(pH調整剤)に比較的に強く相互作用することを確認した。ジルコニアの吸着酢酸との相互作用に関しては、酢酸のカルボニル基に対する水素結合が重要であり、GLYMOU®のように分子内にウレタン構造(もしくはアミド基)、水酸基を持つことが重要であることを示した。

### 第3章 GLYMOU®とジルコニアナノ粒子からなる高屈折率ハイブリッド材料

本章では、Build-up 法および Break-down 法で製造したナノジルコニアを用い GLYMOU®による高濃度均一分散化を検討した。GLYMOU®/ジルコニア (Build-up 法)系のハイブリッドでは、ジルコニア濃度: ~80 wt%(約 47 vol%)までは、ジルコニアナノ粒子はハイブリッド膜中に均一分散していることが確認できた。ただし、架橋剤の Dipentaerythritol hexaacrylate (以下、DPHAと略す)を併用した系では、DPHA 組成の増加に伴いジルコニアナノ粒子の均一分散性が低下することを確認した。これは、ジルコニア (Build-up 法)表面の吸着酢酸と総合作用するためには、ウレタン構造、アミド基、水酸基等の官能基が必要であるが、DPHA にはこれらの官能基がないため相互作用が低下し、ジルコニアの均一分散性が低下したためと考える。ところで、ジルコニアナノ粒子の屈折率に関しては、ジルコニア濃度: 75 wt%(約 40 vol%)以上の領域ではジルコニア濃度の増加に伴う屈折率の改善が認められず、理論(Lorentz-Lorenz 式)からの乖離を生じた。陽電子寿命スペクトルの解析の結果、ジルコニア高濃度領域では、大きな空隙(約 1 nm)が生成しており、これが屈折率を低下させる原因であることを明らかにした。

空隙の生成が有機・無機界面で生じていることから、光散乱の低く抑えつつも、若干粒子径の大きい(5~30 nm)ジルコニア (Break-down 法)を用いた。その結果、ジルコニア濃度: 83~85 wt%(約 55 vol%)までジルコニア濃度の増加に伴う屈折率の改善が認められた。また、陽電子寿命スペクトルの解析の結果、ジルコニア濃度: 85 wt%(約 55 vol%)までの高濃度領域まで大きな空隙は生成していないことを確認しており、その結果、屈折率は 1.79 という高い値を達成することができた。

以上のことから、高屈折率ハイブリッド材料の開発には、比較的粒径の大きなジルコニア (Break-down 法)を用いることが重要であり、これを用いることで、ジルコニアの高濃度領域においても空隙の生成が少なく、高い屈折率が得られることを明らかにした。

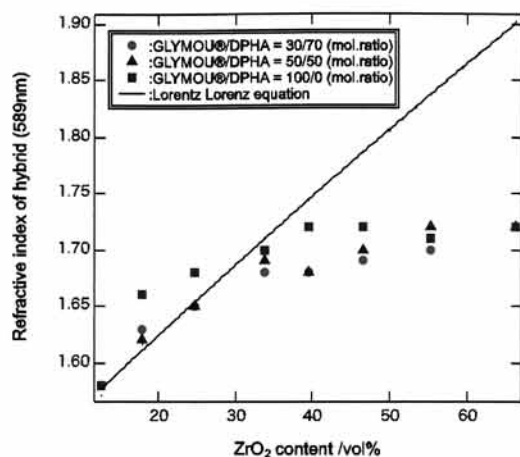


図 1: 高屈折率ハイブリッド膜の屈折率 1  
ジルコニア (Build-up 法) 使用

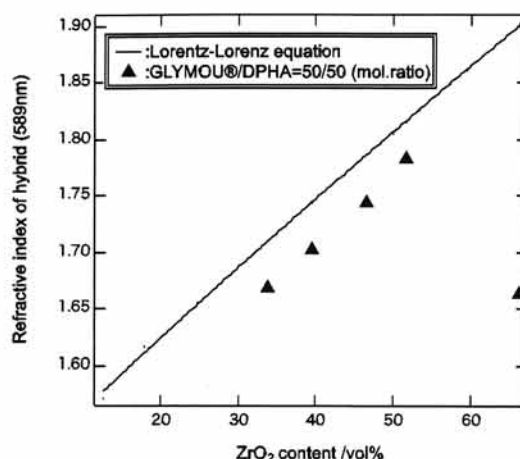


図 2: 高屈折率ハイブリッドの屈折率 2  
ジルコニア (Break-down 法) 使用

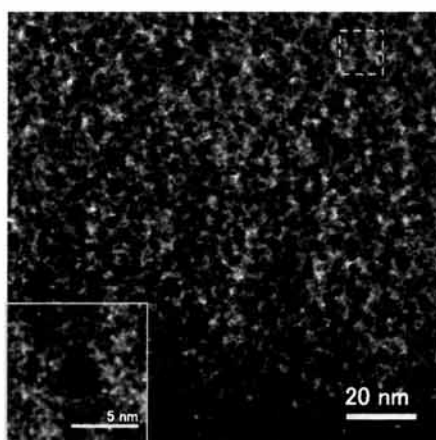


図 3: 高屈折率ハイブリッド膜の TEM 像 1  
ジルコニア (Build-up 法) : 34 vol%,

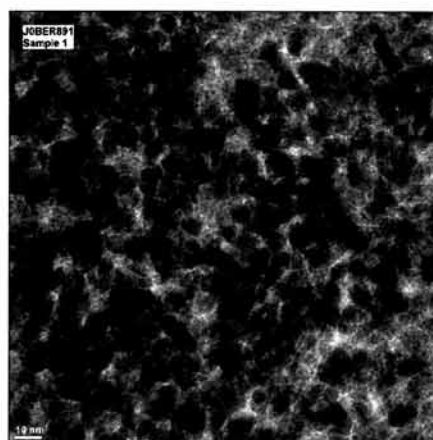


図 4: 高屈折率ハイブリッド膜の TEM 像 2  
ジルコニア (Break-down) : 34 vol%

#### 第 4 章 GLYMOU®と中空シリカナノ粒子からなる低屈折率ハイブリッド材料

GLYMOU®/中空シリカ系のハイブリッドでは、中空シリカ濃度: ~60 wt%(約 47 vol%)で、屈折率 1.40 以下を達成することができた。鉛筆硬度に関しては 3H までは改善することができた。また、中空シリカナノ粒子の分散状態に関しては、GLYMOU®/DPHA 組成の影響を大きく受け、GLYMOU®組成の低下に伴い、中空シリカナノ粒子の均一分散性は低下することを確認した。

中空シリカナノ粒子と GLYMOU®との相互作用に関しては、固体 NMR 測定の結果から、GLYMOU®の水酸基、ウレタン部分、メタクリル基が中空シリカへ配位しているものの、ジルコニアに比べて相互作用は弱いことを確認した。これに関しては、2 章のシミュレーションの結果から、極性モノマーは共有結合性の強いシリカとの相互作用は弱いことを明らかにしている。

ハイブリッド膜の膜強度を改善するため、中空シリカ/コロイダルシリカ併用系を検討した結果、鉛筆硬度は 4H まで改善することができた。TEM 観察の結果、高硬度のコロイダルシリカがハイブリッド膜表面近傍に偏析していることを

明らかにした。

以上のことから、高硬度の低屈折率ハイブリッド材料の開発には、低屈折率の中空シリカと、高硬度で比較的屈折率の低いコロイダルシリカを併用することが重要であることが明らかにした。

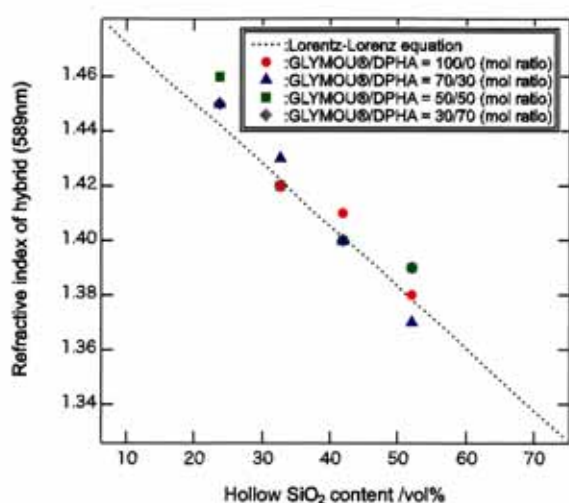


図 5: 低屈折率ハイブリッド膜の屈折率

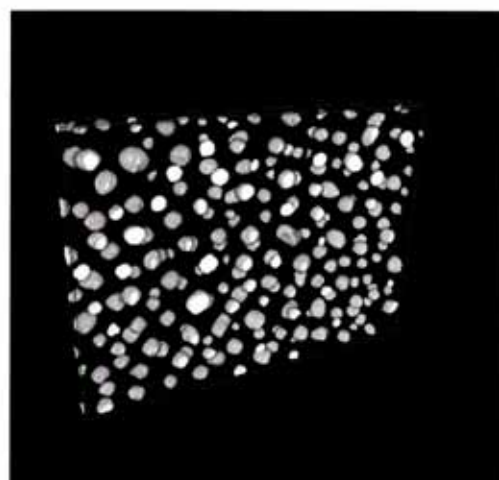


図 6: 低屈折率ハイブリッド膜の 3D-TEM

## 第 5 章 応用

本章では、GLYMOUS®を用いたハイブリッド技術を用いて、反射防止フィルムへの応用を検討した。通常、反射防止層の低屈折率層は屈折 1.40 程度の材料が用いられ、高屈折率層は屈折率 1.60～1.70 程度の材料が用いられている。これらの屈折率に関しては、有機材料単独でも達成可能であるが、副特性(膜強度、耐溶剤性等)の向上を目的として、有機・無機ハイブリッド材料の適用を検討した。光学シミュレーションを実施し、有機・無機ハイブリッド材料が光学特性に及ぼす影響を調べた。ナノ粒子の粒径に関しては、粒径 50 nm 以下であれば反射防止フィルムの透明性に影響ないことが明らかにした。次に、シミュレーション結果を基に、屈折率と膜厚条件を調整して反射率の低い反射防止フィルムを試作した。

図 7: 反射防



止フィルム

## 第 6 章 総括

本章では、本論文の総括と今後の研究課題をまとめた。



# 論文審査結果の要旨

ディスプレイ分野等においては、無機材料の光学物性と有機材料の成形加工性とを併せ持つ新規な光学複合材料の開発が強く望まれている。光学系複合材料の場合、ナノ粒子を凝集させることなく分散させ、透明性を維持することが重要である。しかし、ナノ粒子の表面エネルギーは極めて高く、樹脂中で凝集しやすく、屈折率制御に必要な高濃度のナノ粒子充填との両立は極めて困難であった。本論文は、無機粒子と極めて高い親和性を有する光重合性モノマーの利用を提案し、これを利用して高屈折率ナノ粒子および低屈折率ナノ粒子を高濃度に均一分散させた光学系複合材料の開発を行ったものである。

本論文は全編 6 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景と既往の研究を整理し、本研究の位置づけを明らかにしている。

第 2 章では、種々の金属酸化物表面上への反応性モノマーの吸着シミュレーションを通して、無機材料に高い親和性をもつ反応性モノマーの分子構造を検討している。無機-有機分子間の親和性を吸着エネルギーの大きさに議論し、それが金属酸化物の金属イオンの電気陰性度で相関できることを示した。第一原理計算により、Glyceryl-*N*-(2-methacryloyloxyethyl) urethane (GLYMOU®) が、分子内に多くの水素結合サイトを持つため、ZrO<sub>2</sub>をはじめとする無機ナノ粒子と高い親和性を示すことを予測している。また、吸着実験と固体 NMR 解析により、GLYMOU が ZrO<sub>2</sub> 表面に強く吸着していることを確認した。

第 3 章では、GLYMOU® と ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子からなる高屈折率ハイブリッド材料について述べている。GLYMOU®-ZrO<sub>2</sub> (Build up) 複合材料では、ZrO<sub>2</sub> 濃度が 34 Vol% 以上の高充填領域では複合膜中に空隙が生成し、屈折率が理論値から低下した。しかし、ハイブリッド原料の有機・無機親和性を制御した GLYMOU®-ZrO<sub>2</sub> (Break down) 複合材料は、簡便なプロセスにも関わらず、優れた透明性（光線透過率 90% 以上）と高屈折率（1.78）を示した。

第 4 章では、GLYMOU® と中空シリカからなる低屈折率ハイブリッド材料について述べている。中空シリカは有機マトリックス中に 52 vol% までの高濃度充填領域まで均一に分散させることができ、屈折率 1.4 以下の低屈折率化に成功した。さらに、比較的低屈折率で高強度のコロイダルシリカを共存させたところ、コロイダルシリカは複合膜表面近傍に偏析した。これにより、低い屈折率を維持しながら膜強度を向上させることに成功した。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章で開発した高屈折率、低屈折率複合材料技術を用いて、反射防止フィルムの開発を行った。低屈折率、高屈折率の 2 層のフィルムの厚さと屈折率を制御することで、従来にない性能（光学特性と耐久性などの高次元バランス化）を得ている。

第 6 章は総括である。

以上要するに本論文は、有機・無機ナノ粒子間の相互作用の分子レベル制御を確立し、ハイブリッド材料に有用な知見を提供するものであり、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。